本省現行土壤測定方法△

張　愛　華

一、 土壤pH之測定－玻璃電極法（Glass electrode method）

(一)原理：將玻璃電極（Glass electrode）與基準電極（Calomel half-cell）插入供試液中時，即形成一種化學電池，其電動勢即兩電極間的電壓（E）與供試液中的pH有如下之關係：

$$pH = \frac{E - 常數}{常數 \times (273 + 供試液溫度\ ^{\circ}C)}$$

因此校正溫度，量得電壓後，即可得知供試液的pH值。

(二)設備：1. 玻璃電極pH計（Glass electrode pH meter）。

2. 50 $m\ell$ 玻璃燒杯或塑膠杯、玻璃棒。

(三)試葯：pH 4，7或10之緩衝標準液。

(四)方法：1. 稱經2 mm 篩篩過的風乾土壤20 gm於50 $m\ell$ 的塑膠杯中，加入20 $m\ell$ 的蒸餾水，並以玻璃棒充分攪拌之。

2. 放置一小時，并間斷予以攪拌2次，即可用pH計測定其pH值，在插入電極前再予充分攪拌。

3. 在測定土壤pH前，先以pH 4及7之緩衝液校正pH計，若屬鹼性供試液，則以pH 7及10緩衝液校正之。

4. 測定多量樣本時，每10個未知pH之土壤樣本，應加一個對照樣本（Check sample），即已知其pH值者，若對照樣本之pH有改變時，應再以標準緩衝液校正之。

5. 在測定土壤pH時，讀數記至小數第一位即可。

6. pH計之使用法，請詳讀各廠商說明書。

(五)注意事項：

1. 土壤pH之測定受土壤之風乾，土壤中可溶性鹽分含量及CO_2含量之影響，後兩者與採樣季節有關，同時，測定時所採用之土壤與水的比率亦會影響pH值，一般來說，土壤懸液（Soil suspension）愈稀，所得pH值愈高，所以測定土壤pH值時，必須註明土壤與水的比率。

2. 玻璃電極之尖端爲很薄的玻璃膜，很容易破損，使用時應特別小心。

3. 不必要時，電極浸入供試液中的時間愈短愈好，尤其供試液的pH值在9以上者爲然。

△本篇所述各節中以一二三五七八九及十一等節爲本省現行土壤測定法，其他提供參攷。

4. 電極使用後，應立即用蒸餾水冲洗乾淨後，浸于蒸餾水中，並防止蒸發乾涸。

二　土壤中有機物之測定－比色法

(一)原理：利用重鉻酸鉀與濃硫酸來氧化土壤中有機物，其主要化學反應為：$Cr_2O_7^{-2} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$，反應後生成的$Cr^{3+}$濃度與土壤中被氧化之有機物含量成正比，測定反應後溶液中Cr^{3+}之濃度，即可得知土壤樣本中有機物的含量。

(二)設備：1. 比色計（光電或分光）。

2. 125 mℓ 三角瓶、吸管、試管。

(三)試葯：1. 重鉻酸鉀溶液（$K_2Cr_2O_7$）1 N：溶解 49.04 gm 的 $K_2Cr_2O_7$ 於蒸餾水中，並稀釋成 1 升。

2. 濃硫酸 36 N。

3. 蔗糖（Sucrose）標準原液 0.292 M：稱取 9.9864 gm 的蔗糖于 100 mℓ 量液瓶中，以蒸餾水溶解並稀釋至 100 mℓ。

(四)方法：1. 標準曲綫之製備：

分別吸取 0，0.1，0.2，0.3，0.4，0.5 及 0.6 mℓ 的 0.292 M 蔗糖溶液，分別置于 7 個 125 mℓ 三角瓶中（其濃度相當于 1 gm 土壤樣本中含有機物 0，1，2，3，4，5 及 6％），加 1N $K_2Cr_2O_7$ 10 mℓ，搖勻，再加濃硫酸 10 mℓ，，再搖勻，待冷（20－60 分鐘），加 80 mℓ 的蒸餾水，搖勻，靜置，待溶液澄清後，取澄清液于試管中，即可以 600 mμ 波長進行比色，並讀取其讀數，將此讀數與各相對應濃度在半對數紙上劃一標準曲綫。

2. 土壤樣本的測定：

稱取經過 1 mm 篩篩過之風乾土壤 1 gm，置于 125 mℓ 三角瓶中，加 10 mℓ 的 1 N $K_2Cr_2O_7$，搖勻，次加 10 mℓ 的濃硫酸，搖勻，待冷，加 80 mℓ 蒸餾水，搖勻，靜置，待溶液澄清後，即可照上法進行比色，由標準曲綫讀取其濃度。

3. 計算：

$$\text{土壤中 O.M.\%} = \frac{\text{由標準曲綫讀取之 O.M.\%}}{\text{土壤樣本重量 (gm)}}$$

(五)注意事項：1. 當土壤中有機物含量低於 0.5％時，可提高土壤樣本之用量為 2 gm，當有機物含量高於 7％時，將土壤樣本減半為 0.5 gm。

2. 混濁之供試液在進行比色時，易產生不準確的結果，故必須使供試液保持澄清。

3. 標準液之吸取務必精確，以減少誤差。

三 土壤中磷有效指數－白雷氏第一法（Bray P_1 method）

(一)原理：利用鹽酸（HCl）及氟化銨（NH_4F）的混合液抽取易溶于酸中的磷、鈣結合磷，以及一部分的鋁與鐵結合磷，因為氟化銨在酸性溶液裏能與鋁及鐵離子結合而形成錯離子而釋出磷。

(二)設備：1. 分光比色計或光電比色計。

2. 搖動機及定時計。

3. 50 mℓ 三角瓶、漏斗試管，5 mℓ 刻度試管及吸管。

(三)試葯：1. 氟化銨溶液（Ammonium fluoride）1 N：

稱取 37 gm的 NH_4F 溶於蒸餾水中，稀釋成 1 升，貯存於塑膠瓶中。

2. 鹽酸（Hydrochloric acid）0.5 N：

吸取 20.2 mℓ 的濃鹽酸（38 %，sp.1.1885），稀釋成 500 mℓ 。

3. 抽出液（Extracting solution）：

吸取 15 mℓ 的 1 N NH_4F 及 25 mℓ 的 0.5 N HCl，置于 500 mℓ 量液瓶中，以蒸餾水稀釋成 500 mℓ 。此液即為（0.025 N HCl-0.03 N NH_4F）

4. 鉬酸銨液（Ammonium molybdate）：

溶解 7.525 gm的鉬酸銨｛（NH_4）$_6$ Mo_7O_{24}・$4H_2O$｝於 49 mℓ 的 60 ℃溫水中，待冷，將此液徐徐加入 150 mℓ 的濃鹽酸（37.5 %）中，同時予以攪拌，最後稀釋至 200 mℓ，存於棕色玻璃瓶中。

5. 還原劑粉末之配製：

稱 5 gm的 1-amino-2naphthol-4sulfonic acid，10 gm的亞硫酸鈉（Sodium sulfite，Na_2SO_3）及 292.5 gm的偏亞硫酸鈉（Sodium pyrosulfite，$Na_2S_2O_5$）于研缽中，經研細，混勻後，存於密閉的棕色瓶中。

6. 還原劑溶液之配製：

取上述還原混合劑細粉 1.6 gm溶于 10 mℓ 溫水中（60 °C）經全部溶解，冷却後，存于棕色滴瓶中，此葯須 2 － 3 星期重配一次。

7. 磷酸標準原液（100 ppm P）：

稱 0.4393 gm的磷酸二氫鉀（KH_2PO_4）（經 105 °C烘乾者）於 1000 mℓ 量液瓶中，以少許抽出液溶解之，並稀釋至 1000 mℓ，此液含 P 100 ppm。

8. 磷酸標準工作液：

精確地吸取 100 ppm的磷酸標準原液 0，2，4，6，8，10 mℓ 分別置于 6 個 100 mℓ 量液瓶內，並以抽出液各稀釋成 100 mℓ，其含 P 量各為 0，2，4，6，8，及 10 ppm的磷酸標準工作液。

(四)方法：1. 磷標準曲線之製備：

精確地吸取上述 0，2，4，6，8及 10 ppm的磷酸標準工作液各 5 mℓ，分別

置于6個5 $m\ell$ 的試管中，其次各加5滴的鉬酸銨液於每一個試管中，搖勻後，再各加5滴的還原劑溶液，搖勻，靜置20 — 30分鐘，生成深淺不同的藍色溶液後，即可進行測定，測定時，若用光電比色計，則應選擇紅色濾光片，如用分光比色計，則可以650 $m\mu$ 之波長測定，並讀取每個濃度的讀數（透光度）並將此讀數與濃度在半對數紙上繪製一標準曲線，此標準曲線應爲一條直線，如讀數不在同一直線上，表示分析有偏差，應重複測定。

2. 土壤樣本的測定：

稱取經過1 mm篩篩過的風乾土壤1 gm，置于50 $m\ell$ 的三角瓶中，用吸管加入10 $m\ell$ 的抽出液，加塞，置于搖動機中，並連結定時計，搖動40秒，隨即過濾，取5 $m\ell$ 的濾液于5 $m\ell$ 試管中，加入5滴鉬酸銨液，搖勻，次加5滴的還原劑溶液，搖勻，靜置20 — 30分鐘後，照上法進行比色，並由標準曲線讀取其濃度。

3. 計算：

土壤中 P_2O_5 kg／ha＝土壤供試液P ppm × 10 × 2.29 × 2.5。

(五)注意事項：1. 分析時必須按照步驟進行。

2. 加入還原劑溶液後，應在一定時間內比色，否則顏色強度會變。

3. 比色管插入比色計前要擦拭乾淨，放入的方向也要一致，因爲比色管的四周透光度並不一致。

4. 濃鹽酸的吸取，請使用安全吸球。

四　土壤中磷有效指數—奧爾遜氏法（Olsen's sodium bicarbonate method）

(一)原理：利用碳酸氫鈉溶液（0.5 M $NaHCO_3$，pH8.5）抽取土壤中磷。在鈣質、鹼性或中性土壤中常含有磷酸鈣，而該抽出液含有碳酸根，可使鈣沉澱爲碳酸鈣而增加土壤溶液中磷的濃度。在含有Aℓ-P與Fe-P之酸性土壤中，由於抽出液之pH高而增加了土壤溶液中磷之濃度，同時由於土壤溶液中之Ca、Aℓ及Fe之濃度低，使酸性或鈣質土壤中磷之再沉澱作用減少至最低限度。

(二)設備：1. 分光比色計或光電比色計。

2. 搖動機。

3. 250 $m\ell$ 三角瓶、漏斗，25 $m\ell$ 量液瓶、吸管等。

(三)試藥：1. 抽出液—碳酸氫鈉溶液（0.5 M $NaHCO_3$，pH8.5）：

稱取84 gm的碳酸氫鈉（Sodium bicarbonate，$NaHCO_3$）溶於1,800 $m\ell$ 的蒸餾水中，以1 N NaOH調整pH爲8.5，最後稀釋至2公升，存於塑膠瓶中，加些礦物油以避免溶液與空氣接觸，使用時，每月應校正一次pH。

2. 硫酸溶液（H_2SO_4）10 N：

吸取141 $m\ell$ 的濃硫酸（95％，Sp.1.8337），徐徐注入300 $m\ell$ 的蒸餾水中

，並稀釋成 500 mℓ 。

3. 酒石酸銻氧基鉀（Antimony potassium tartrate）溶液 0.5％：

溶解 0.5 gm 的酒石酸銻氧基鉀於蒸餾水中，並稀釋成 100 mℓ 。

4. 鉬酸銨溶液：

溶解 20 gm 的鉬酸銨｛Ammonuim molybdate，$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$｝於 300 mℓ 的蒸餾水中，徐徐加入 450 mℓ 的 10 N H_2SO_4，同時予以攪拌，次加入 100 mℓ 的 0.5％酒石酸銻氧基鉀溶液，最後稀釋成 1 公升，存於棕色玻璃瓶中。

5. 混合還原劑（Mixed reagent）：

溶解 1.5 gm 的維他命 C（L - ascorbic acid）於 100 mℓ 的鉬酸銨溶液中，此液須當日配製。

6. 磷酸標準原液（100 ppm P）：

稱 0.4393 gm 的磷酸二氫鉀（KH_2PO_4，經 105 °C 烘乾者），溶於蒸餾水中，並稀釋成 1 公升，此液含 P 100 ppm 。

7. 磷酸標準稀液（2 ppm P）：

吸取 10 mℓ 的 100 ppm 磷酸標準原液，置於 500 mℓ 量液瓶中，以蒸餾水稀釋成 500 mℓ，此液含 P 2 ppm 。

(四)方法：1. 磷標準曲綫之製備：

精確地吸取磷酸標準稀液（2 ppm P）0，2.5，5，7.5，10 及 12.5 mℓ 分別置于 6 個 25 mℓ 量液瓶內，加蒸餾水至 12.5 mℓ 左右，徐徐加入 5 mℓ 混合還原劑，慢慢搖勻，稀釋成 25 mℓ，其含 P 量各爲 0，5，10，15，20 及 25 μg（相當於 0，0.2，0.4，0.6，0.8 及 1 ppm），30 分鐘後即可以 882 mμ 之波長進行比色，並讀取讀數與已知 P 濃度在半對數紙上畫一標準曲綫。

2. 土壤樣本的測定：

稱取 5 gm 之風乾土壤，置于 250 mℓ 三角瓶中，加入 100 mℓ 的抽出液，加塞，置於搖動機上，予以搖動 30 分鐘，隨即過濾。取 5 mℓ 的濾液置于 25 mℓ 量液瓶中，加蒸餾水至 12.5 mℓ 左右，徐徐加入 5 mℓ 的混合還原劑，待 CO_2 氣泡停止後，再徐徐予以搖勻，稀釋至 25 mℓ，30 分鐘後即可照上法進行比色，並由標準曲綫讀取其濃度。

3. 計算：

土壤中 P_2O_5 kg／ha = μg P／5 mℓ 土壤供試液 × 4 × 2.29 × 2.5 。

(五)注意事項：1. 抽出液如存於玻璃瓶中，須每月重新配製。

2. 加入還原劑時，因會有 CO_2 發生，須注意勿使試液溢出量液瓶外。

3. 加入還原劑後 30 分鐘至 1 小時內進行比色。

五、土壤中鉀、鈣及鎂有效指數之測定－孟立克氏法（Mehlich's method）

(一)原理：利用鹽酸與硫酸之混合液抽取土壤中的鉀、鈣及鎂，以焰光計及原子吸光儀測定溶液中鉀、鈣及鎂之含量。

(二)設備：1. 火焰分光計與原子吸光儀。

2. 搖動機。

3. 50 mℓ 三角瓶、漏斗試管、吸管、5 mℓ 試管。

(三)試葯：1. 鹽酸溶液（HCl）1 N：

吸取 40.4 mℓ 的濃鹽酸（38 %），稀釋成 500 mℓ。

2. 硫酸溶液（H_2SO_4）1 N：

吸取 14.1 mℓ 的濃硫酸（95 %，sp.1.8337），徐徐注入 400 mℓ 的蒸餾水中，並稀釋成 500 mℓ。

3. 抽出液（Extracting solution）：

吸取 50 mℓ 的 1 N HCl 及 25 mℓ 的 1 N H_2SO_4，置于 1000 mℓ 量瓶內，以蒸餾水稀釋至 1 升，此液卽爲（0.05 N HCl－0.025 N H_2SO_4）。

4. 醋酸鑭溶液（Lanthanum acetate）10 %。

5. 鉀標準原液（100 ppm K）：

溶解 0.9533 gm 的純氯化鉀（KCl）於少許抽出液中，並以抽出液稀釋至 500mℓ。

6. 鈣標準原液（100 ppm Ca）：

溶解 0.2497 gm 的碳酸鈣（$CaCO_3$，經 150 °C 烘乾）於抽出液內並稀釋至 1000 mℓ，此液含 100 ppm Ca。

7. 鎂標準原液（100 ppm Mg）：

將 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 以 300 °C 的溫度加熱 7 小時，置于乾燥器內待冷，稱上述經加熱脫水後的無水硫酸鎂 0.495 gm 以抽出液溶解並稀釋成 1 升。

(四)方法：1. 土壤供試液的抽出：

稱經 1 mm 篩篩過的風乾土壤 5 gm 于 50 mℓ 三角瓶中，加 20 mℓ 的抽出液，加塞，置于搖動機中搖動 5 分鐘，隨卽過濾（濾液必須澄淸，否則應重濾）。此濾液卽可供鉀、鈣及鎂之測定。

2. 鉀之測定：

(1)鉀標準曲綫之製備：

精確地吸取鉀標準原液（100 ppm K）0，2.5，5，7.5 及 10 mℓ 分別置于 5 個 100 mℓ 量液瓶內，並以抽出液稀釋成 100 mℓ，其濃度相當于 0，2.5，5，7.5 及 10 ppm K 的標準工作液，用焰光計以 K 濾鏡進行測定，並記錄其讀數，將此讀數與溶液濃度在方格紙上繪一標準曲綫，如讀數不在同一直綫上，表示分析有偏差，須重測之。

(2)土壤樣本之測定：

取上述土壤供試液照上法進行測定，並由標準曲綫讀取其濃度。

(3)計算：

土壤中K_2O kg／ha＝土壤供試液K ppm × 4 × 1.205 × 2.5 。

3. 鈣之測定：

(1)鈣之標準曲綫之備製：

吸取0，2及4 mℓ 的鈣標準原液于100 mℓ 量液瓶中，以抽出液稀釋成100 mℓ，此溶液含Ca量爲0，2及4 ppm，分別吸取上述三個標準工作液5 mℓ，置于試管中，加1滴的10％醋酸鑭溶液，搖勻，用原子吸光儀進行測定，將其讀數與濃度在方格紙上畫一標準曲綫，此綫應爲一條直綫。

(2)土壤樣本之測定：

取5 mℓ 土壤供試液于試管中，加1滴10％的醋酸鑭溶液，搖勻，照上法進行測定，並由標準曲綫讀取其濃度。

(3)計算：

土壤中CaO kg／ha＝土壤供試液Ca ppm × 4 × 1.399 × 2.5 。

4. 鎂之測定：

(1)鎂標準曲綫的製備：

吸取100 ppm鎂標準原液0，1.0及2 mℓ，分別置于3個100 mℓ 量液瓶中，以抽出液稀釋至100 mℓ，此液中Mg之含量各爲0，1.0及2 ppm。以原子吸光儀測定之，並讀取其讀數，將讀數與各相對應濃度在方格紙上劃一標準曲綫，此曲綫應爲一直綫。

(2)土壤樣本之測定：

取土壤供試液用原子吸光儀測定，並由標準曲綫讀取其濃度。

(3)計算：

土壤中MgO kg／ha＝土壤供試液Mg ppm × 4 × 1.658 × 2.5 。

(五)注意事項：1. 焰光計與原子吸光儀皆爲精密儀器，使用時務須細心，用畢必須以蒸餾水噴洗，使用前應先細讀儀器說明書。

2. 注意調整適當的火焰與噴頭的清潔。

3. 土壤供試液或標準液等必須澄清，沈澱物及懸浮物極易引起儀器上之吸液器或噴霧器之阻塞。

4. 濃硫酸及濃鹽酸的吸取請使用安全吸球。

5. 使用Varian Techtron Model AA-5原子吸光儀測定Ca，Mg應調節之條件，詳讀該儀器說明書。

六　土壤鉀有效指數－乳酸鈣法（Egner and Riem's method）

(一)原理：乳酸鈣係屬弱酸鹽類，具有緩衝力，將其調整爲酸性溶液後，以萃取或取代土壤中有效態養分。

(二)設備：1. 焰光計。

2. 搖動機。

3. 500 mℓ三角瓶。

(三)試葯：1. 抽出液母液（Stock solution）：

溶解 280 gm乳酸鈣（Calcuim lactate）於 1.5 公升沸水中，加入 80 mℓ 1 N HCl（比重 1.16），放冷後稀釋成 2 公升，加數滴氯仿，貯存於棕色瓶中，可保存一星期。

2. 抽出液：

吸取 50 mℓ 的母液，稀釋成 1 公升，此時溶液 pH 爲 3.6 左右，此液不穩定，須當日配用。

3. 10％草酸溶液（Oxalic acid）：

稱取 10 gm 的草酸溶于水中，稀釋成 100 mℓ。

(四)方法：1. 稱取 5 gm 風乾土壤置于 500 mℓ 三角瓶中，加乳酸鈣抽出液 250 mℓ，在室溫振盪 1.5 小時，過濾，取濾液 25 mℓ 加 2 mℓ 10％草酸溶液使 Ca 沉澱，半小時後取澄清液以焰光計測定其鉀含量。

2. 計算：

土壤中 K_2O kg／ha＝土壤供試液 K ppm × 50 × 1.205 × 2.5

七　土壤飽和溶液中鹽分之測定－電導計法

(一)原理：土壤溶液之電導度隨溶液中可溶鹽含量而增加，而土壤中被抽出之鹽分之多少與成分也因土壤與水之比率不同而異，通常以在田間容水含量之下測定時，所得之值最爲準確，所以土壤之飽和溶液及其比電導度（mmhos／cm）就被利用爲測定土壤中之鹽分含量。

(二)設備：1. 電導計－Solu bridge model RD-26。

2. 抽氣機、溫度計。

3. 步氏漏斗（Büchner funnel）、抽氣瓶、試管、小匙。

(三)方法：1. 飽和液之抽出：

稱經 2 mm 篩篩過的風乾土壤 50 － 100 gm 于 250 mℓ 燒杯內，沿着杯壁加水，直至全部濕潤後，再滴加之，並用小匙攪拌成爲飽和狀態（即當用小匙在土壤中切下一刀時，土壤即徐徐地向低凹處移動，同時土面將有光澤，並且當靜置數分鐘時並沒有多餘的水分聚集在土面上），如果發現土壤過乾，則應添加水分，若土面有多

餘之水分，表示水分過多，則應添加土壤，再予攪拌直到飽和狀態為止。

2. 經靜置2小時後，利用抽氣機、步氏漏斗、抽氣瓶與濾紙將土壤飽和液抽出，若抽出液混濁應再過濾之。

3. 直接用電橋（Solu bridge）測定土壤飽和抽出液的比電導度。在測定前先連接 conductivity cell，且以清水洗淨，次用待測之土壤飽和液洗淨二次，用溫度計測出土壤飽和液的溫度後，在Solu bridge 計上校正其溫度，再用cell 上的吸管徐徐吸入土壤飽和液，勿使cell 內存有氣泡，然後根據電橋上電眼的指示，求出該土壤飽和液在25°C之比電導度（m mhos／cm）。

(四)注意事項：1. 調整土壤飽和液時，若屬質地疏鬆的土壤，添水攪拌後，其靜置時間必須延長，最好過夜才能達到確定的飽和終點，因為土壤在初步加水濕潤時，常呈生硬（Stiff）狀態，靜置後，其光澤又常消退，再次加水攪拌後，方可保持其飽和狀態的特性。

2. 粘重土壤必須盡量減少攪拌時間，特別在添水濕潤初期，否則不易獲得確定的終點。

3. 添水量與用土量應予記載，必要時可換算為乾土含鹽量。

八 土壤矽（SiO_2）有效指數之測定

(一)原理：以1N醋酸鈉緩衝液（pH 4.0）抽出土壤中的矽酸，並且令其在pH 2.4 － 2.7之酸性溶液中與鉬酸銨作用而生成黃色的鉬酸矽複合物（Silicomolybdate），其次加Na_2SO_3予以還原，使呈藍色溶液，即可用比色法進行測定。

(二)設備：1. 分光比色計。

2. 保溫箱或是水浴鍋。

3. 50 mℓ 三角瓶、30 mℓ 試管、漏斗、吸管。

(三)試葯：1. 醋酸鈉緩衝液（Acetate buffer），pH 4.0：

溶解49.2 mℓ 的冰醋酸（Glacial acetic acid）及14.8 gm的無水醋酸鈉（Anhydrous sodium acetate）于蒸餾水中，並稀釋成1升，以1N的醋酸鈉或1N的NaOH調整至pH4.0。

2. 0.6 N HCl：

稀釋48 mℓ 的38％HCl（即濃鹽酸）成1升。

3. 鉬酸銨液（Ammonium molybdate solution）：

溶解102 gm的鉬酸銨（81％MnO_3）於水中，並稀釋成1升。

4. 亞硫酸鈉溶液（Sodium sulfite，Na_2SO_3）：

溶解170 gm的無水亞硫酸鈉於水中，並稀釋成1升。

5. 矽酸標準原液（100 ppm SiO_2）：

配製約含5000 － 10000 ppm SiO_2 的矽酸鈉溶液（Sodium silicate，Na_2SiO_3），吸取上述溶液10 mℓ於高型燒杯中，加入10 mℓ的 H_2SO_4(3:1)，墊以石棉網，置于電爐上加熱，注意勿因沸騰而損失直到冒白煙，繼續加熱30分鐘，待冷，加50 mℓ的蒸餾水，徐徐加熱，當溶液呈凝結狀態時，隨即過濾，用蒸餾水清洗，將殘渣同濾紙移入坩堝內，先置烘箱內烘乾，再予灰化，待冷，即可稱重，即為 SiO_2 的重量。

吸取適量的上述矽酸鈉溶液，以醋酸鈉緩衝液稀釋，配製100 ppm SiO_2 之標準液貯於塑膠瓶中，存於冰箱內或加數滴甲苯。

(四)方法：1.矽酸標準曲線的製備：

(1)矽酸標準液之稀釋：

吸取100 ppm的矽酸標準液0，3，5，10及25 mℓ，分別置于5個100 mℓ的量液瓶中，以醋酸鈉緩衝液稀釋成100 mℓ，即成含 SiO_2 為0，3，5，10及25 ppm的標準稀液。

(2)吸取上製之各種標準稀液各5 mℓ，分置于5個30 mℓ試管內，各加入2.5 mℓ的0.6 N HCl，搖勻，次加2.5 mℓ的鉬酸銨溶液，搖勻，靜置3分鐘，加入5 mℓ的亞硫酸鈉溶液，搖勻，在加入亞硫酸鈉溶液後10 － 20分鐘以內，用600 － 700 mμ之波長測定其透光度，然後將其透光度與各對應濃度在半對數方格紙上劃一標準曲線，此標準曲線應為一條直線。

(3)土壤樣本之測定：

稱取風乾之土壤樣本2.5 gm置于50 mℓ三角瓶中，加入25 mℓ的醋酸鈉緩衝液，置于60°C之保溫箱內（或是水浴鍋）90分鐘，其間並時加以搖動，然後取出過濾，取濾液5 mℓ于30 mℓ試管中，加入2.5 mℓ 0.6 N HCl，搖勻，次加鉬酸銨溶液2.5 mℓ，搖勻，靜置3分鐘後，加入5 mℓ的亞硫酸鈉溶液，搖勻，即可照上法進行測定，由其讀數，在標準曲線上讀取其濃度。

(4)計算：

土壤中 SiO_2 ppm＝土壤供試液 SiO_2 ppm × 10

(五)注意事項：1.土壤供試液經加入鉬酸銨溶液後之pH值必須在2.4 － 2.7之間。

2.在一般之情況下，P對呈色之干擾影響甚微，當P之含量超過20 ppm，則可加入酒石酸以除去其干擾。

九、土壤中鋅（Zn）有效指數之測定

(一)設備：1.原子吸光儀。

2.搖動機。

3.50 mℓ三角瓶、漏斗、試管、吸管。

(二)試藥：1.抽出液（0.1 N HCl）：

吸取濃鹽酸8.3 mℓ置于1000 mℓ量液瓶中，稀釋成1升。

2.鋅標準原液（100 ppm Zn）：

稱取純金屬鋅（ 30 mesh ）0.1 gm置于1000 mℓ 量液瓶中，加 50 mℓ 的純水與 1 mℓ 的濃硫酸，待鋅完全溶解後，稀釋成 1 升，此液含鋅 100 ppm 。

(三)方法：1. 鋅標準曲綫之製備：

吸取 100 ppm 鋅標準原液 0 ，0.5 ，1.0 ，1.5 與 2 mℓ ，分別置于 5 個 100 mℓ 量液瓶中，稀釋成 100 mℓ ，其濃度相當於 0 ，0.5 ，1.0 ，1. 5 及 2 ppm Zn。利用原子吸光儀測定之並讀取其讀數，將此讀數與其濃度在方格紙上劃一標準曲綫，此曲綫應爲一條直綫。

2. 土壤樣本之測定：

稱取經過 1 mm 篩篩過之風乾土壤樣本 2 gm，置于 50 mℓ 三角瓶中，用吸管加入20 mℓ 的 0.1 N HCl ，加塞（橡皮塞包以塑膠紙）置于搖動機上，搖動 40 分鐘，隨即過濾（濾液必須澄清，否則應重濾），此濾液即可用原子吸光儀進行測定，由其讀數在標準曲綫讀取其濃度。

3. 計算：

土壤中 ZnO ppm = 土壤供試液 Zn ppm × 10 × 1.24

(四)注意事項：1. 測鋅所用於配製試葯等之水必須不含鋅，亦即經過離子交換處理過的純水。

2. 一切的器皿必須經過鹽酸溶液（ 3 N HCl ）泡浸與非肥皂洗過，用自來水冲洗乾淨，最後再以純水冲洗數次（三次以上）。

3. 一般之橡皮塞都含鋅，必須包以塑膠紙，以免土壤供試液被污染。

十、土壤石灰需要量之測定—SMP 法（ Shoemaker ，Mclean ，Pratt 法）

(一)原理：將土壤 pH 提高到某一定 pH 值或是適合某一作物生長的 pH 值時所需的石灰量，稱之爲石灰需要量（ Lime requirement ）。

加入不同濃度的酸於緩衝液時，緩衝液之 pH 值與所加之酸含量成一直綫關係（直綫範圍在 pH 3.5 − 7.5 之間），將供試的酸性土壤與緩衝液接觸後，測定其 pH值之變化，然後由 pH 值與酸含量的關係可求出需要調整土壤 pH 的石灰需要量。

(二)設備：1. 玻璃電極 pH 計（ Glass electrode pH meter ）

2. 50 mℓ 塑膠杯或玻璃燒杯。

(三)試葯：1. 緩衝混合液：

溶解 1.8 gm的對硝基酚（ Para-nitrophenol ），3 gm 的酪酸鉀（ Potassium Chromate ，K_2CrO_4 ）及 53.1 gm的氯化鈣（ Calcuim chloride ，$CaCl_2 \cdot 2H_2O$ ）於 500 mℓ 的蒸餾水中（加水後立即予以攪拌，以免結成塊），另溶解2gm 的醋酸鈣 { Calcium acetate ，$Ca(OAC)_2 \cdot 2H_2O$ } 於 300 mℓ 的蒸餾水中，將兩者混合均勻，次加入 2.5 mℓ 的三乙醇胺（ Triethanolamine ），混合均勻後以 NaOH 或 HCl 將溶液之 pH 調整至 7.5 ，最後稀釋成 1 公升。

2. 鹽酸溶液（ HCl ），0.5 N ：

吸取 20.2 mℓ 之濃鹽酸，置于 500 mℓ 量液瓶中，以蒸餾水稀釋成 500 mℓ 。

3. 鹽酸溶液 0.05 N ：

吸取50 mℓ 的0.5 N HCl，稀釋成500 mℓ。

(四)方法：1.標準曲線之製備：

取10 mℓ 的緩衝液，分別置于6個燒杯內，其次，分別加入0，2，4，6，8及10 mℓ 之0.05 N HCl，攪拌均勻後，分別以pH計測定其pH值。將pH值與加入的0.05 N HCl的mℓ 數在座標紙上畫一標準曲線。

2.土壤樣本之測定：

稱取5 gm的風乾土壤，置于50 mℓ 燒杯內，加入10 mℓ 的緩衝液，以玻璃棒間歇予以充分攪拌約20分鐘後，以pH計測定其pH，根據所測之pH值與所希望之土壤pH值，由標準曲線查出相當之0.05 N HCl mℓ 數，即可求出其石灰需要量。

3.計算：

石灰需要量CaO kg／ha＝（B－A）× 700

式中B＝土壤一緩衝液測出之pH值相對應之0.05 N HCl mℓ 數。

A＝所要求（希望）之土壤pH值之相對應0.05 N HCl mℓ 數。

十、土壤中水溶性硼之測定－熱水抽出法

(一)原理：利用薑黃素（Curcumin，$C_{21}H_{20}O_6$）與硼酸（Boric acid）的酸性溶液蒸乾時，能產生紅色的化合物－Rosecyanine，以酒精溶解後，其吸光度之強度與硼之含量成比例。

(二)設備：1.分光比色計或光電比色計。

2.低硼含量之玻璃器皿（250 mℓ 燒杯，250 mℓ 磨砂三角瓶，直形冷凝管），50mℓ 塑膠離心管、水浴鍋或烘乾箱，1 mℓ 及5 mℓ 吸管、漏斗、試管。

(三)試藥：1. 95％乙醇。

2.薑黃素－草酸試劑（Curcumin-oxalic acid reagent）：

溶解0.1 gm研細的薑黃素（Curcumin）及12.5 gm的草酸（Oxalic acid）於250 mℓ 的95％酒精，盛於塑膠瓶中，貯存於冰箱內。

3.氯化鋇溶液（Barium chloride，$BaCl_2$），10％：

溶解10 gm的氯化鋇（$BaCl_2$）於100 mℓ 的蒸餾水。

4.硼酸標準原液（100 ppm B）：

稱取0.5716 gm的硼酸，溶於蒸餾水，並稀釋成1公升，此液含B 100 ppm。

5.硼酸標準稀液（10 ppm B）：

精確地吸取10 mℓ 的100 ppm硼酸標準原液，置於100 mℓ 量液瓶中，以蒸餾水稀釋成100 mℓ。

6.硼酸標準工作液：

精確地吸取上述10 ppm硼酸標準稀液0，1，2，4及8 mℓ 分別置于5個50mℓ 量液瓶內，並以蒸餾水稀釋成50 mℓ，其含硼量各為0，0.2，0.4，0.8及1.6 ppm B。

(四)方法：1.硼酸標準曲線之製備：

精確地吸取上述 0，0.2，0.4，0.8 及 1.6 ppm 硼酸標準工作液各 1 mℓ，分別置于 5 個 250 mℓ 燒杯內，各加入 4 mℓ 薑黃素－草酸試劑，置于 55°±3°C 之水浴鍋或烘乾箱內，待蒸乾後繼續保溫 15 分鐘，取出，待冷，以吸管加入 25 mℓ 95 %酒精，溶解後，以 Whatman No. 2 濾紙過濾，即可以 540mμ 之波長進行比色，並讀取讀數，將此讀數與已知硼濃度在半對數紙上畫一標準曲綫。

2. 土壤樣本之測定：

稱取 20 gm 之風乾土壤置於 250 mℓ 磨砂三角瓶中，加入 40 mℓ 的蒸餾水及 0.5mℓ 的 10 %氯化鋇溶液，瓶口套上直形冷凝管，煮沸 5 分鐘，移離熱源冷却（此時冷凝管仍須留在瓶口，不可取下），次將溶液移入 50 mℓ 離心管中以 1500 至 2000 rpm 之轉速離心 15 分鐘，過濾，取濾液 1 mℓ 置于 250 mℓ 燒杯中，加入 4 mℓ 的薑黃素－草酸試劑，以下步驟與標準液同。

3. 計算：

土壤中 B ppm＝土壤供試液 B ppm × 2

(五) 注意事項：1. 所用器皿必須爲塑膠或低硼含量之玻璃製品。

2. 薑黃素－草酸試劑須當日配製，如置于冰箱中，可保存 3－4 日。

3. 因爲形成的 Rosecyanine 會水解成薑黃素，所以比色必須在 2 小時內完成之。

4. 重現性不太好，應做重複。

十三　土壤陽離子交換能量（CEC）及交換性陽離子之測定－修正醋酸銨法

(一) 原理：利用中性醋酸銨溶液，將土壤予以飽和，取代土壤中之陽離子，次用乙醇洗除多餘之銨鹽，最後以氯化鈉溶液將土壤膠體所吸附之陽離子（銨離子）洗出，並測定洗液中銨離子之總量，作爲 CEC 測定值，以 me ／ 100 gm soil 表示之。

(二) 設備：1. 特製淋洗管，如圖 1。

2. 100 mℓ 塑膠瓶，50 mℓ 三角瓶。

3. 蒸汽蒸餾裝置（Steam distillation apparatus）圖 2。

4. 125 mℓ 三角瓶、100 mℓ 分解瓶、微量滴定管。

(三) 試葯：1. 醋酸銨溶液（Ammonium acetate，NH_4OAC）1 N，pH 7.0：

將 575 mℓ 的冰醋酸（Glacial acetic acid，99.7 %）稀釋成 5 公升左右，加入 550 mℓ 的濃銨水（Ammonium hydroxide sp. 0.88），稀釋至 9.5 公升左右，以 NH_4OH 或 HOAC 將溶液 pH 調整至 7.0，最後稀釋成 10 公升。

2. 酒精洗液，80 % v/v（中含 0.5 mℓ 2 N NH_4OH/ℓ）：

將 0.5 mℓ 2 N NH_4OH 加進 842 mℓ 95 %酒精內，以蒸餾水稀釋成 1 公升。

3. 95 %酒精。

4. 氯化鈉溶液（Sodium chloride，NaCl）10 %（0.005 N HCl）：

溶解 1 公斤的氯化鈉（Sodium chloride）於 8 公升的蒸餾水，加入 4.2 mℓ 的濃鹽酸，最後稀釋成 10 公升。

5. 砂（Sand）：

將海砂（小於 1 mm ）用自來水冲洗乾淨，再以 1 ： 1 的鹽酸浸泡兩日（中間不時予以攪拌），之後將鹽酸溶液倒掉，用自來水充分冲洗（以 BTB 指示劑檢試洗液中之 HCl ），其次以蒸餾水冲洗乾淨（以硝酸銀溶液檢試洗液中之 Cl^- 離子），最後以 105 °C之溫度烘乾之。

6. 氫氧化鈉溶液（ NaOH ）2 N ：

溶解 40 gm 氫氧化鈉於水中，並稀釋成 500 mℓ 。

7. 混合指示劑：

溶解 0.33 gm 的溴甲酚綠（ Bromocresol green ）及 0.165 gm 的甲基紅（ Methyl red ）於 500 mℓ 酒精。

8. 硼酸－指示劑溶液：

溶解 20 gm 的硼酸（ Boric acid ）於 700 mℓ 的熱水中，待冷，移入盛有 20 mℓ 混合指示劑及 200 mℓ 酒精的 1 ℓ 量液瓶中，混合均勻後滴加適量的 0.05 N NaOH，當 1 mℓ 的蒸餾水加入 1 mℓ 的該溶液時，能使溶液由粉紅色變爲淺綠色，此時將溶液稀釋成 1 ℓ 。

9. 硫酸標準液（ H_2SO_4 ）0.005 N ：

(四)方法：1. 步驟：

(1)先填塞碎濾紙片於特製淋洗管之管底，其鬆緊程度務使洗液通過速度低於 50 mℓ ／hr（大約每 20 秒鐘一滴）。

(2)稱取 2 gm 之風乾土壤（ 2 mm ）與 4 gm 砂，混合均勻後置於淋洗管中。

(3)將含有 100 mℓ 1 N NH_4OAC 之塑膠瓶倒置于淋洗管之上端，任其自然淋洗，洗液則收集於淋洗管下端的 100 mℓ 塑膠瓶中，此洗液可供作交換性陽離子（ Ca，Mg，K，Na ）測定之用。其中 Ca，Mg 以原子吸光儀測定，K 與 Na 則用焰光計測定。

(4)次將含有 50 mℓ 酒精洗液的三角瓶倒置于淋洗管之上端，洗液則廢棄之，另外以 10 mℓ 之 95 ％酒精淋洗土柱，洗液亦予廢棄。

(5)最後將含有 100 mℓ 的 10 ％ NaCl 之塑膠瓶倒置於淋洗管之上端，洗液則收集於管下端的 100 mℓ 塑膠瓶中，供作陽離子交換能量（ CEC ）測定之用。

2. 洗液中銨離子總量之測定－蒸餾法：

(1)吸取 20 mℓ 土壤洗出液，置於分解瓶中，經與蒸餾裝置連結，由蒸餾器上之漏斗徐徐加入 2 N NaOH 5 mℓ ，次以蒸餾水 5 mℓ 淋洗漏斗，蒸餾 4 分鐘，並控制電爐溫度，使每分鐘餾出液爲 7.5 mℓ 左右。

(2)餾出液收集於 5 mℓ 的硼酸指示劑溶液中，用 0.005 N 硫酸標準液滴定之。

(3)用同樣方法作空白測定。

3. 計算：

(1)土壤中交換性陽離子含量：

Ca me／100 gm soil ＝土壤洗出液（ NH_4OAC ）Ca ppm × 0.25

Mg me／100 gm soil ＝土壤洗出液（ NH_4OAC ）Mg ppm × 0.41

K me/100 gm soil ＝土壤洗出液（ NH_4OAC ）K ppm × 0.13

Na me/100 gm soil ＝土壤洗出液（ NH_4OAC ）Na ppm × 0.22

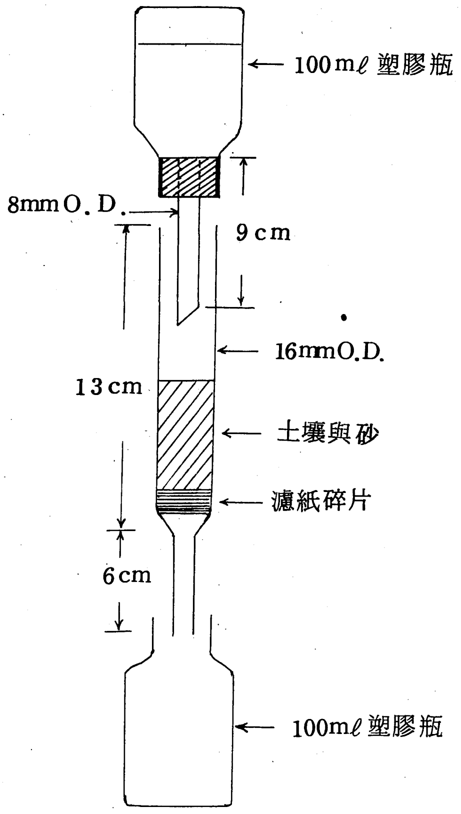


圖 1　土壤陽離子交換能量之淋洗裝置

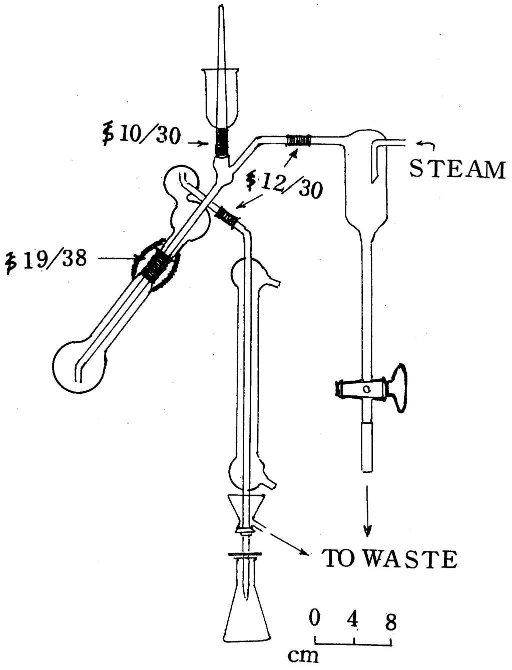


圖 2　蒸汽蒸餾裝置

(2)土壤之陽離子交換能量：

CEC me/100 gm soil ＝ N（A － B）× 250

式中 N ＝硫酸標準液之規定濃度

A ＝土壤洗出液（NaCl）測氮時所用之硫酸滴定數 mℓ 。

B ＝空白測定時，所用硫酸滴定數 mℓ 。

(五)注意事項：1. 土壤與砂必須充分拌勻，在淋洗過程中，土柱中間不得有空隙，以免淋洗不完全。

2. 土柱之淋洗時間不得小於 2 小時也不能超過 24 小時。

3. 本法所用硫酸標準液之規定濃度甚稀，應經常加以校正以防變化。

4. 蒸餾裝置中，添加鹼液部分，應經常灌以蒸餾水，以防玻璃塞粘着，不用時應將玻璃棒取出，上蓋以玻璃杯。

5. 本法係屬半微量測定，適合于大量樣本測定之用，所有用具必須分別充分淋洗，以免混染。

壹　自動化分析簡介

(一)原理：自動分析大致上分為連續流體分析（Continuous flow analysis）與各個連續分析（Discrete continuous analysis）。所謂各個連續分析即每個樣本各自分別單獨進行分析工作，而最後分析結果也個別以點狀記錄下來，此法相當於將人工分析方法予以機械化。而連續流體分析，簡言之，就是將樣本及試葯等連續送入儀器內進行分析工作，化學反應也在連續的發生與進行，分析的結果以連續的曲線形式被記錄下來。茲簡介於次：

(二)自動分析儀之基本組成：

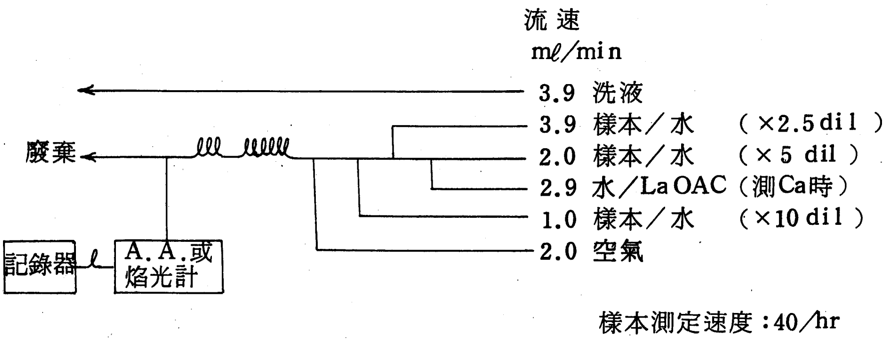
1. 取樣器（Sampler）：吸取樣本用。
   包括樣本盤及樣本杯，以一定的轉速旋轉。
2. 比例輸送幫浦（Proportioning pump）：
   利用幫浦管（Pump tube）定量輸送試葯及樣本等。
3. 化學處理分析器（Analytical cartridge）：
   (1)滙流器（Manifold）：包括滙合管、混合管等，用於試葯等之混合。
   (2)透析器（Dialyzer）：沉澱、過濾及離心分離等。
   (3)加熱槽（Heating bath）：加熱促進化學反應。
4. 測定器（Detector）：測定分析結果。
   (1)比色計。
   (2)螢光計。
   (3)焰光計。
   (4)原子吸光儀等。
5. 記錄器（Recorder）：記錄分析結果。

(三)操作方法：
1. 視分析方法之模式，將取樣器、幫浦與測定器等利用幫浦管、匯合管、混合管、加熱槽等加以連接起來。
2. 測定器先預熱 10 － 20 分鐘。
3. 起動幫浦，以蒸餾水（滲入適當的潤滑劑）清洗所有的管路（約 5 分鐘）。
4. 將幫浦管按照模式連接各種試葯，而取樣管插入蒸餾水（或抽出液）中，此時記錄器上即劃出基線（Base line）。
5. 調整基線。
6. 將已知標準液由高濃度順序放入取樣器之轉盤上，同時把樣本排在其後，選擇適當的轉速。
7. 開動取樣器，開始分析。

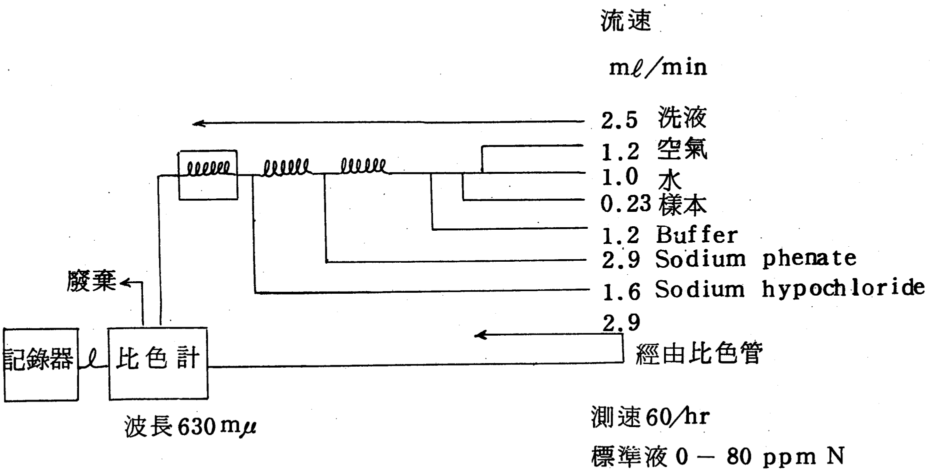
(四)計算：
1. 將記錄器上劃出之標準曲線之高度與其標準液之濃度間之關係劃出一標準曲線。
2. 將樣本之曲線高度與標準曲線比較，即可求出樣本之濃度。

(五)注意事項：
1. 分析前後，所有之管路必須以蒸餾水充分清洗。
2. 幫浦管不用時，必須予以放鬆。
3. 自動分析之流程圖可依分析原理，自行設計。茲將農試所土壤肥力室所採用之有機物，氮、磷、鉀、鈣、鎂以及微量要素（Cu，Fe，Mn，Zn）之流程圖舉

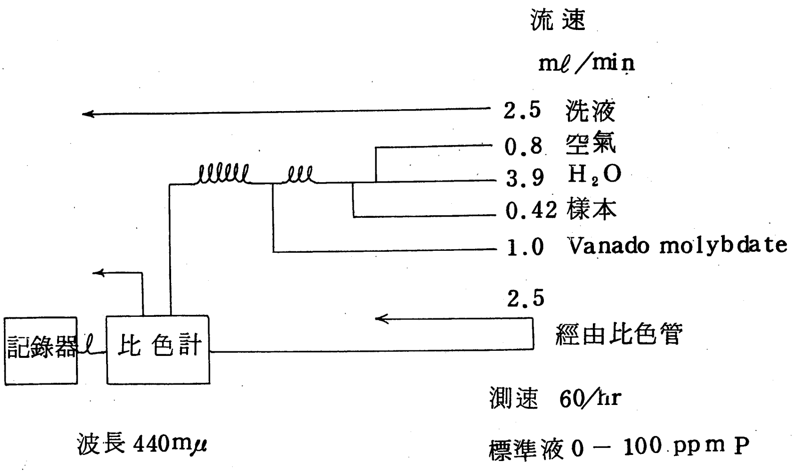
例于下，以供參考。



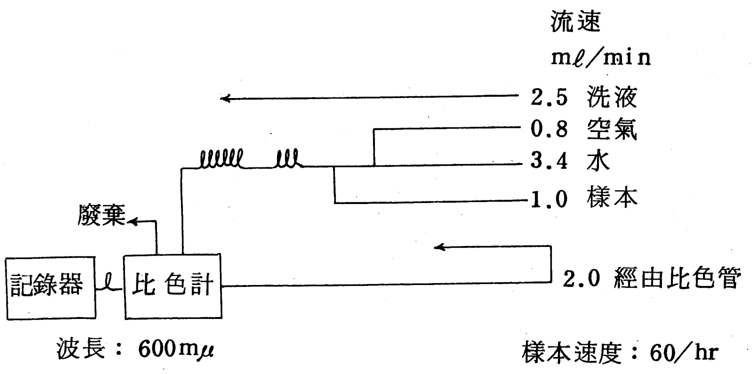
K，Na，Ca，Mg之自動分析流程圖



氮之自動分析流程圖



P之自動分析流程圖



有機質之自動分析流程圖

參 考 資 料

1. 林家棻　1969　本省現行之土壤肥力測定方法　台灣省土壤肥力速測工作人員訓練班講義　台灣省農業試驗所發行

2. 李子純　1979　土壤有機物之比色測定　土壤肥料通訊第 320 期　台灣省土壤肥料學會

3. 張愛華，方淑鈴，林家棻　1979　土壤陽離子交換能量之自動測定　土壤肥料通訊第 320 期　台灣省土壤肥料學會

4. 台灣糖業研究所　1979　糖業手册第二篇第五章甘蔗營養式蔗田土壤肥力測定方法 pp 274 — 275

5. 德偉企業有限公司　1979　Technicon 自動分析儀之原理、操作與保養

6. Black, C. A. (Ed.). 1965 Methods of Soil Analysis, Part II. No. 9 in the series Agronomy, American Society of Agronomy.

7. Chapman, H. D. 1961 Methods of Analysis for Soils, Plants and Waters. Division of Agricultural Science, University of California.

8. Flannery, R. L., & D. K. Markus. 1980 Automated analysis of soil extracts for phosphorus, potassium, calcium and magnesium. Jour. Assoc. Off. Anal. Chem. 63(4):779-787.

9. Jackson, M. L. 1958 Soil Chemical Analysis.

10. Rothamsted Experimental Station. 1973 Analysis of Crops, Soils and Fertilizers.

11. Searle, P. L. 1974 Automated colorimetric determination of ammonium ions in soil extracts with Technicon Auto-Analyzer II equipment. New Zealand Jour. Agr. Res. 18:183-187.

12. U. S. Salinity Laboratory Staff. 1954 Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils. Agr. Handbook No. 60. U.S.A.